



TITLE:

The Developments of Novel Nanomaterials with Non-Noble Metal Elements  $Ru_xCu_{1-x}$  Solid-Solution Nanoparticles and MgO Nanoparticles/Metal-Organic Frameworks—(Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Bo, Huang

---

CITATION:

Bo, Huang. The Developments of Novel Nanomaterials with Non-Noble Metal Elements  $Ru_xCu_{1-x}$  Solid-Solution Nanoparticles and MgO Nanoparticles/Metal-Organic Frameworks—. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-07-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20603>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏名	黄 博
論文題目	The Developments of Novel Nanomaterials with Non-Noble Metal Elements - Ru <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> Solid-Solution Nanoparticles and MgO Nanoparticles/Metal-Organic Frameworks - ( 卑金属元素を利用した新規機能性無機ナノ材料の創出 -ルテニウム-銅固溶体ナノ粒子及び酸化マグネシウムナノ粒子/多孔性金属錯体- )		
(論文内容の要旨)			
<p>白金族元素は自動車排ガス処理、水素化などの高機能触媒などに使用されているが、産出量が少なく高価である。このため、白金族元素の使用量を低減しうる技術が求められている。本研究では、卑金属元素を利用した新規機能性無機ナノ材料の開発を展開し、ルテニウム(Ru)-銅(Cu)固溶体ナノ粒子及び酸化マグネシウム(MgO)ナノ粒子/多孔性金属錯体を創製した。第1章を諸言とし、第2章では、Ru<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>固溶体ナノ粒子の合成と一酸化炭素(CO)の酸化における触媒特性について、第3章では、Ru<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>固溶体ナノ粒子の合成およびCO酸化触媒活性の金属組成比依存性について議論した。第4章で多孔性金属錯体の加熱分解により、粒径が極めて小さいMgOナノ粒子を創り出す手法について記述し、第5章にて総括を行った。以下、各章に関して業績を述べる。</p> <p>第2章 Ru<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>固溶体ナノ粒子の合成とCO酸化触媒活性：</p> <p>金属ナノ粒子は、比表面積の増大やエネルギー準位の離散化などの量子サイズ効果により、バルクの金属とは異なる結晶構造、相挙動や物性を発現することが知られており、ナノサイズ化は結晶構造や組織を制御するための有用な手段として注目を浴びている。本章では、ナノサイズ化と液相中で行う非平衡合成法により、バルクにおいて、3000℃以上の液体の状態においても相分離するRuとCuが原子レベルで混ざった新しい固溶体ナノ粒子の開発に成功した。粒径を制御するため保護剤としてポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を用い、トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III)(Ru(acac)<sub>3</sub>)と酢酸銅(II)(Cu(OAc)<sub>2</sub>)の混合溶媒を220℃で加熱されたジエチレングリコール溶液に窒素雰囲気下で滴下することにより作製した。電子顕微鏡(TEM)像から得られたナノ粒子の粒径は10 nm程度で単分散であることがわかった。高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)による元素マッピングから、RuとCuがお互い原子レベルで混じり合った固溶体ナノ粒子が得られていることを明らかにした。また、RuとCuのモル比は0.52:0.48と見積もられた。粉末X線回折(XRD)測定により、得られた新規Ru<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>固溶体合金ナノ粒子は面心立方構造(fcc)を主構造としていることがわかった。対象実験として、Ruの原料をRu(acac)<sub>3</sub>からRuCl<sub>3</sub>に変えると、固溶合金ナノ粒子が得られないことがわかった。RuCl<sub>3</sub>はhcp-Ruナノ粒子を合成する汎用的な金属原料として用いられている。一方、Ru(acac)<sub>3</sub>はバルクにはないfcc構造を有するRuナノ粒子を作り出す原料として最近、報告されている。したがって、RuとCuの固溶化にはそれぞれの金属塩を同時に還元することに加えて、同じ結晶構造を形成し得る原料の選定が極めて重要であることを明らかにした。</p> <p>次に、一酸化炭素の酸化反応に対する触媒評価を固定床流通反応装置によって行った。Ru<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>固溶体ナノ粒子において、一酸化炭素から二酸化炭素への転化率が50%に達する温度(T<sub>50</sub>)が122℃であり、これまでに最も高い活性を示すfcc-Ruナノ粒子(T<sub>50</sub>=141℃)に比べて低く、より温和な条件下で非常に高い活性を示すことを明らかにした。</p>			

(続紙 2 )

第3章  $\text{Ru}_x\text{Cu}_{1-x}$  固溶体ナノ粒子の合成およびCO酸化触媒活性の金属組成比依存性：  
 $\text{Ru}_x\text{Cu}_{1-x}$  固溶体ナノ粒子のCO酸化触媒活性の金属組成比依存性について調べた。 $\text{Ru}$ と $\text{Cu}$ 原料の配合比を調整することにより、 $\text{Ru}_x\text{Cu}_{1-x}$  固溶体ナノ粒子の金属組成比を制御可能であることを明らかにした。XRD測定により、 $\text{Ru}_x\text{Cu}_{1-x}$  固溶体ナノ粒子はfcc構造を主構造としており、リートベルト解析により算出された格子定数は概ねVegard則に従うことがわかった。HAADF-STEMによる元素マッピングから、得られた $\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x$  合金ナノ粒子は $\text{Ru}$ と $\text{Cu}$ が原子レベルで混ざりあった固溶体構造を形成していることを明らかにした。 $\text{Ru}_x\text{Cu}_{1-x}$  固溶体ナノ粒子のCO酸化触媒活性の結果、すべての金属組成比において、 $\text{Ru}$ 粒子や $\text{Cu}$ 粒子よりも高い活性を示した。具体的には $\text{Ru}$ に僅か5 at. %の $\text{Cu}$ を添加するだけで、 $T_{50}$ は $\text{Ru}$ に比べ45 K程度低くなり( $T_{50}=154^\circ\text{C}$ )、20 at. %添加した $\text{Ru}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  合金ナノ粒子で最も高い活性( $T_{50}=109^\circ\text{C}$ )を示した。また、 $\text{Cu}$ の含有率が70 at%まで高い活性を維持していることがわかった。 $\text{Ru}$ と $\text{Cu}$ の金属組成比に対して $T_{50}$ をプロットすると、非対称な火山型の傾向を示すことがわかった。両元素の協働機能に加え、固溶化による電子状態の変化が、COの酸化活性に大きく寄与しているものと考えられる。

第4章 多孔性金属錯体(MOF)の加熱分解法による $\text{MgO}$ /MOF複合体の合成：

本章では、卑金属ナノ材料として $\text{MgO}$ に着目した。 $\text{MgO}$ は二酸化炭素の回収や触媒として注目されているが、5 nm以下のナノ粒子を得ることが困難であった。申請者は $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含む $\text{Mg}_2(\text{dhtp})$  ( $\text{H}_4\text{dhtp}$  = dihydroxyterephthalic acid)を前駆体MOFとして用い、 $\text{Mg}_2(\text{dhtp})$ を加熱することで $\text{MgO}$ ナノ粒子を合成した。XRD測定結果より、加熱後の試料には、 $\text{Mg}_2(\text{dhtp})$ と $\text{MgO}$ ナノ粒子に由来する回折パターンがそれぞれ観測された。TEM像から得られた $\text{MgO}$ 粒子の平均粒径は $2.5 \pm 0.7$  nmであり、MOFをテンプレートとして最小サイズの $\text{MgO}$ ナノ粒子を得ることに成功した。

(論文審査の結果の要旨)

当該申請論文は、バルクにおいて、 $3000^\circ\text{C}$ 以上の液体の状態においても相分離する $\text{Ru}$ と $\text{Cu}$ が原子レベルで混ざった新しい固溶体ナノ粒子を合成し、既存の $\text{Ru}$ 触媒を凌駕する高いCO酸化活性を見出した点に大きな意義がある。また、MOFの加熱分解法による酸化ナノ粒子の新規合成手法を開拓し、最小粒径を有する $\text{MgO}$ ナノ粒子の合成に成功した点においても評価される。 $\text{Ru}$ は有機合成反応用の触媒をはじめとして、家庭用燃料電池エネファームでの一酸化炭素被毒防止触媒、アンモニア合成触媒、 $\text{NO}_x$ 等の排ガス浄化触媒、白金フリーな燃料電池電極触媒等、多岐にわたり利用されている極めて有用でかつ希少な触媒であり、希少元素削減に資する物質開発が望まれている。申請者によって得られた成果は資源・エネルギー・環境問題に資する有望な未来材料と成り得るものであり、本学位論文の基礎科学のみならず、社会的波及効果は大きい。加えて、本論文の内容は国際的な一流学術雑誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は既に世界の研究者から高く評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年5月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降